

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237628

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.CI.

H01L 43/08  
G01R 33/09  
G11B 5/39  
H01F 10/32  
H01F 41/32  
H01L 43/12

(21)Application number : 2001-344701

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 09.11.2001

(72)Inventor : SUN JIJUN  
ARAKI SATORU

(30)Priority

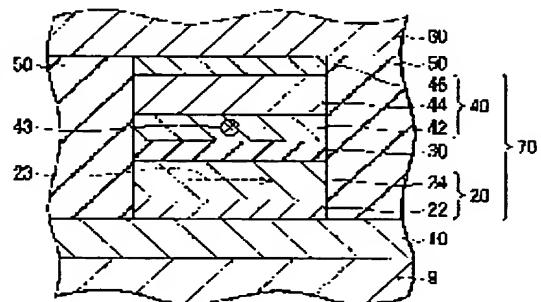
Priority number : 2000 246753 Priority date : 09.11.2000 Priority country : US  
2001 903696 13.07.2001 US

(54) TUNNEL MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD  
THEREFOR, AND TUNNEL MAGNETORESISTANCE EFFECT HEAD AND MANUFACTURING METHOD  
THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tunnel magnetoresistance effect element, a tunnel magnetoresistance effect head and manufacturing methods therefor, which provides a high TMR ratio and low resistance at room temperature and allows the thickness of the tunnel barrier layer to be reduced, as compared with the conventional cases.

SOLUTION: A TMR element 70 has a laminated structure of a first ferromagnetic layer 24, a tunnel barrier layer 30 and a second ferromagnetic layer 42 laminated in this order. The tunnel barrier layer 30 is made to contain nickel chrome oxide NiCrO<sub>x</sub>, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

\* [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-237628

(P2002-237628A)

(43)公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 43/08  
G 01 R 33/09  
G 11 B 5/39  
H 01 F 10/32  
41/32

識別記号

F I  
H 01 L 43/08  
G 11 B 5/39  
H 01 F 10/32  
41/32  
H 01 L 43/12

テ-マコ-ト(参考)  
Z 2 G 0 1 7  
5 D 0 3 4  
5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数34 O.L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-344701(P2001-344701)  
(22)出願日 平成13年11月9日 (2001.11.9)  
(31)優先権主張番号 6 0 / 2 4 6 7 5 3  
(32)優先日 平成12年11月9日 (2000.11.9)  
(33)優先権主張国 米国 (U.S)  
(31)優先権主張番号 0 9 / 9 0 3 6 9 6  
(32)優先日 平成13年7月13日 (2001.7.13)  
(33)優先権主張国 米国 (U.S)

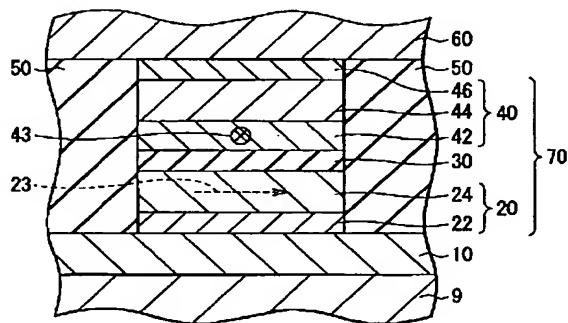
(71)出願人 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
(72)発明者 孫 吉軍  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内  
(72)発明者 荒木 哲  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内  
(74)代理人 100109656  
弁理士 三反崎 泰司 (外1名)  
Fターム(参考) 2G017 AA01 AB07 AD55 AD65  
5D034 BA02 BA03 DA07  
5E049 BA12 BA16 CB02 DB12

(54)【発明の名称】 トンネル磁気抵抗効果素子およびその製造方法ならびにトンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 室温下において、高TMR比が得られると共に、低抵抗が得られ、トンネルバリア層の厚みを従来より大きくすることのできるトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法を提供する

【解決手段】 TMR素子70は、第1の強磁性層24と、トンネルバリア層30と、第2の強磁性層42とが順に積層された構造を有する。トンネルバリア層30は、ニッケルクロム酸化物 (NiCrO<sub>x</sub>) 等を含むようとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極と、外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性ビンド層を含む第2の電極と、前記強磁性フリー層と前記強磁性ビンド層との間に挟まれたトンネルバリア層とを備え、前記トンネルバリア層は、ニッケル(Ni)と、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を有することを特徴とするトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項2】 前記非磁性材料は、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項3】 前記非磁性材料は、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも2種を含むことを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項4】 前記トンネルバリア層は、ニッケルクロム(NiCr)合金に、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうちの少なくとも1種を添加してなる合金の酸化物を含む酸化合金薄層を有することを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項5】 前記トンネルバリア層は、ニッケルクロム合金酸化物(NiCrO<sub>x</sub>)を有する酸化合金薄層であることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項6】 前記トンネルバリア層は、1原子層厚より2nmまでの厚みであることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項7】 前記トンネルバリア層は、1.1nm以下の厚みであることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項8】 さらに、前記強磁性ビンド層に隣接し、前記強磁性ビンド層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を備えていることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項9】 前記強磁性ビンド層は、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、銅(Cu)およびクロム(Cr)からなる群のうち少なくとも1種を含む非磁性金属層と、前記非磁性金属層を挟んで、反強磁性的に結合する2つの強磁性層とを含むことを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項10】 前記強磁性フリー層の下に隣接するシード層を有し、このシード層は、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケルクロム(NiCr)合金およびニッケルクロム鉄(NiCrFe)合金からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項11】 前記非磁性材料は、タンタル(Ta)、銅(Cu)、白金(Pl)、パラジウム(Pd)、ボロン(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、タンクステン(W)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ハフニウム(Hf)およびマグネシウム(Mg)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項12】 外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極を形成する工程と、

20 ニッケル(Ni)と少なくとも1種の非磁性材料とを含む合金薄層を酸化することにより、トンネルバリア層を前記強磁性フリー層上に形成する工程と、前記トンネルバリア層上に外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性ビンド層を含む第2の電極を形成する工程とを含むトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項13】 前記非磁性材料は、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項14】 前記非磁性材料は、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも2種を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項15】 前記トンネルバリア層の形成工程は、40 ニッケルクロム(NiCr)合金と、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種とを含む合金薄層を酸化させる工程を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項16】 前記トンネルバリア層の形成工程は、ニッケルクロム(NiCr)合金薄層を酸化する工程を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

50 【請求項17】 前記トンネルバリア層は、1原子層厚

より2nmまでの厚みであることを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項18】 前記トンネルバリア層は、1. 1nm以下の厚みであることを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項19】 さらに、前記強磁性ビンド層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を、前記強磁性ビンド層上に隣接するように形成する工程を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項20】 ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、銅(Cu)およびクロム(Cr)からなる群のうち少なくとも1種を含む非磁性金属層を、反強磁性的に結合する一対の強磁性層で挟み込むことによって前記強磁性ビンド層を形成することを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項21】 さらに、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケルクロム(NiCr)合金およびニッケルクロム鉄(NiCrFe)合金からなる群のうち少なくとも1種を含む材料によりシード層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項22】 前記非磁性材料は、タンタル(Ta)、銅(Cu)、白金(Pl)、パラジウム(Pd)、ボロン(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ハフニウム(Hf)およびマグネシウム(Mg)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項12に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項23】 電気回路に接続され、前記電気回路により外部磁場の印加によって発生するセンス電流の電気抵抗変化を検出するトンネル磁気抵抗効果型ヘッドであって、

第1の電気リード層と、

第2の電気リード層と、

前記第2の電気リード層から第1の電気リード層へセンス電流経路が形成されるように、前記第1および第2の電気リード層の間に隣接して設けられたトンネル磁気抵抗効果素子とを備え、前記トンネル磁気抵抗効果素子は、外部磁場より磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極と、

外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性ビンド層を含む第2の電極と、

前記強磁性フリー層と前記強磁性ビンド層との間に挟まれ、前記強磁性フリー層および前記強磁性ビンド層の積層面に対してほぼ垂直にトンネル電流が流れるように形

成されたトンネルバリア層とを備え、前記トンネルバリア層は、

ニッケル(Ni)と、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を有することを特徴とするトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項24】 前記非磁性材料は、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項25】 前記非磁性材料は、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも2種を含むことを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド

【請求項26】 前記トンネルバリア層は、ニッケルクロム(NiCr)合金に、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうちの少なくとも1種を添加してなる合金の酸化物を含む酸化合金薄層を有することを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項27】 前記トンネルバリア層は、ニッケルクロム合金酸化物(NiCrO<sub>x</sub>)を含む酸化合金薄層を有することを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項28】 前記トンネルバリア層は、1原子層厚より2nmまでの厚みであることを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項29】 前記トンネルバリア層は、1. 1nm以下の厚みであることを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項30】 さらに、前記強磁性ビンド層に隣接し、前記強磁性ビンド層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を備えていることを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項31】 前記強磁性ビンド層は、

ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、銅(Cu)およびクロム(Cr)からなる群のうち少なくとも1種を含む非磁性金属層と、前記非磁性金属層を挟んで、反強磁性的に結合する2つの強磁性層とを含むことを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項32】 前記強磁性フリー層の下に隣接するシード層を有し、

このシード層は、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケルクロム(NiCr)合金およびニッケルクロム鉄(NiCrFe)合金からなる群の

うち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項33】前記非磁性材料は、タンタル(Ta)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ボロン(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ハフニウム(Hf)およびマグネシウム(Mg)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項23に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッド。

【請求項34】電気回路に接続され、前記電気回路により外部磁場の印加によって発生するセンス電流の電気抵抗変化を検出するトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの製造方法であって、

基板上に、第1の電気リード層と、トンネル磁気抵抗効果素子と、第2の電気リード層とを順に形成する工程とを備え、前記トンネル磁気抵抗効果素子は前記第2の電気リード層から第1の電気リード層へセンス電流経路が生じるように形成され、前記トンネル磁気抵抗効果素子形成工程はさらに、

外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極を形成する工程と、

ニッケル(Ni)および少なくとも1種の非磁性材料を含む合金薄層を酸化することにより、トンネルバリア層を前記強磁性フリー層上に形成する工程と、前記トンネルバリア層上に外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性ビンド層を含む第2の電極を形成する工程とを含むトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体の磁場を検出するトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法に関し、特に、高いトンネル効果を維持しつつ、接合抵抗値を低減することができる特定の材料からなるトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来より、異方性磁気抵抗(Anisotropic Magneto-Resistance, 以下、AMR)効果あるいはスピントルバーブ(Spin-Valve, 以下、SV)効果に基づいた磁気抵抗(Magneto-Resistive, 以下、MR)センサは、磁気記録媒体を再生するための再生変換器(トランスデューサ)として広く用いられている。このようなMRセンサは、磁性材料による再生ヘッド部で生じる抵抗変化を利用して、記録媒体に記録された信号の変化によって生じる漏洩磁界を検出するものである。AMR効果を利用したMRセンサ(AMRセンサ)の磁気抵抗変化率

$\Delta R/R$ は低く、一般に1~3%である。これに対し、同じ磁場を印加した場合のSVセンサの $\Delta R/R$ は一般に2~7%に及ぶ。このような高感度SVヘッドは非常に高い記録密度に対応することができ、その記録密度は、1平方センチメートルあたり数ギガ・ビット以上(数G bits/cm<sup>2</sup>以上)になる。従って、SV磁気再生ヘッドは次第にAMR再生ヘッドに取って代わるようになった。

【0003】基本的なSVセンサは、米国特許第5,159,513号に記載されているように、2つの強磁性層が非磁性層によって隔てられている構造を有している。さらに、このSVセンサでは、2つの強磁性層のうちの1つに隣接するように、例えば、鉄マンガン(Fe Mn)合金で形成された交換結合層(ピン止め層)が形成されている。交換結合層とこれに隣接する強磁性層との間には交換結合が生じ、その強磁性層の磁化方向が特定の一方へ強くピン止め、すなわち固定されている。この磁化方向が固定された強磁性層は強磁性ビンド層と呼ばれる。他方の強磁性層、つまり強磁性フリー層の磁化方向は、小さな外部磁場に応じて自由に回転する。このようなSVセンサでは、2つの強磁性層の磁化方向が、平行から反平行状態に変化するにつれて電気抵抗が増加するようになっており、これにより、比較的高い抵抗変化率(MR比)が得られる。

【0004】最近では、トンネル磁気抵抗効果(Tunneling Magneto-Resistance, TMR)を使用する新しいMRセンサ(TMRセンサ)を超高密度記録媒体へ適用することが期待されている。これらのセンサは、磁気トンネル接合型(Magnetic Tunnel Junction, MTJ)センサ、あるいは磁気抵抗トンネル接合型(Magneto-Resistive Tunnel Junction, MRTJ)センサとも呼ばれ、大きなTMRが室温で最初に確認されてから重要な技術として注目されるようになった。これに関しては、Mooderaらによる「室温下で大きな磁気抵抗をもつ強磁性薄膜トンネル接合」("Large magneto resistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", Phys. Rev. Lett. v.74, pp.3273-3276, 1995)に記載されている。SVセンサと同様、TMRセンサは、2つの強磁性層によって非磁性層を挟み込んだ構造を有している。

2つの磁性層のうち、一方の強磁性層は、特定の一方に固定された磁気モーメントを有する強磁性ビンド層であり、もう一方の強磁性層は、外部磁場に応じて自由に回転する磁気モーメントを有する強磁性フリー層(または、センス層)である。ところが、SVセンサと異なり、TMRセンサにおける上記2つの強磁性層間に挟まれた非磁性層は、薄い絶縁層、すなわちトンネルバリア層として形成されている。電子が絶縁層をトンネルできるように、絶縁層は十分に薄くなっている。さらに、SVセンサと異なり、TMRセンサの動作は、いわゆるCPP(current perpendicular to the plane)型

であって、TMRセンサのセンス電流が、積層膜の厚み方向つまり強磁性層表面に対して垂直方向に流れる。

【0005】トンネルバリア層を流れるセンス電流は、2つの強磁性層のスピン分極状態に強く依存する。センス電流が第1の強磁性層を通過すると、電子はスピン分極化される。2つの強磁性層の磁化方向が互いに反平行な場合は、トンネルバリア層を介した電子トンネル効果が得られる確率は低下し、その結果、センス電流は流れにくくなり、大きな接合抵抗 $R_{\text{J}}$ が得られる。一方、2つの強磁性層の磁化方向が互いに平行な場合、電子トンネル効果が得られる確率は高くなり、センス電流が流れやすくなるので、これにより、小さな接合抵抗 $R_{\text{J}}$ が得られる。両方の強磁性層の磁化方向が互いに直交な状態、すなわち、平行状態と反平行状態との中間の状態では、接合抵抗 $R_{\text{J}}$ は $R_{\text{J1}}$ と $R_{\text{J2}}$ の中間の大きさとなり、 $R_{\text{J1}} > R_{\text{J2}} > R_{\text{J}}$ 。という関係が得られる。これらの記号を使用して磁気抵抗変化率（TMR比）を定義すると、 $\Delta R/R = (R_{\text{J1}} - R_{\text{J2}})/R_{\text{J}}$ と表すことができる。

【0006】磁気記録媒体における磁化遷移のように、2つの強磁性層の相対的な磁化方向の配置、すなわち角度は、外部磁場に影響されて変化する。この相対的な磁化方向の角度変化は、TMRセンサの電気抵抗にも影響するため、出力電圧が変化する。したがって、電気抵抗の変化、すなわち、相対的な磁化方向の角度変化に基づく出力電圧の変化を検出することにより、外部磁場の変化

$$V_{\text{rms}} = (2 \cdot e \cdot I \cdot \Delta f)^{0.5}$$

【0009】このショットノイズを低減するには、TMRセンサの接合抵抗値 $R$ と面積 $A$ との積 $R \cdot A$ （RAと記す。）の値を小さくすればよい。TMRセンサの製造過程での酸化工程において、自然酸化法（いわゆる“in situ”酸化法）を採用すれば、RAを低減することは可能である。RAはトンネルバリア層の特徴を表し、ある接合面積についての接合抵抗値 $R'$ は、 $R' = RA / (接合面積)$ で表される。また、接合抵抗値 $R$ は、トンネルバリア層の厚み $d$ と、障壁高さ $\Phi$ の平方根に指数関数的に比例する。これを式で表すと $R \propto \exp(d \cdot \Phi^{0.5})$ となる。接合抵抗値 $R$ を低下させるためには、トンネルバリア層の厚み $d$ を減少させねばよい。例えば、厚さ0.7nm以下のアルミニウム（Al）層に適切な自然酸化処理を施したトンネルバリア層を用いたTMRセンサでは、 $15 \Omega \mu\text{m}^2$ 程度の低いRAを得ることができる。このように、RAが著しく低いためショットノイズを低減することができ、かつ、高いTMR比を有するTMRセンサは超高密度記録媒体に対応する再生ヘッドに適用できると期待されている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、金属層の自然酸化法によってトンネルバリア層を形成する方法は、より小さな接合抵抗値 $R$ を得るには好適であると考えられる。また、この金属層の厚みを減らすこととも、接

\*化を検出することが可能となる。このようにして、TMRセンサは、磁気記録媒体に記録された情報の再生を行うことができるようになっている。

【0007】しかし、TMRセンサにおいては、高TMR比と接合抵抗値との両立が困難であるという問題がある。TMR比は、2つの強磁性層におけるそれぞれのスピン分極に比例する。Parkinらによる「交換バイアス磁気トンネル接合および不揮発性磁気RAMへの応用」（"Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory", J. Appl. Phys., v. 85, pp. 5828-5833, 15 April 1999）によれば、2つの強磁性層を良好な組み合わせにすると、40%程度のTMR比が達成されたことが示されている。しかし、このような高いTMR比が得られているにもかかわらず、上記のようなTMRセンサは再生ヘッドに適用されていない。接合抵抗値が大きいため、ショットノイズ（電子がトンネルバリア層を通過する際に生じるノイズ）が高く、信号対雑音比（S/N: Signal to Noise）が低くなってしまうためである。ここで、ショットノイズ $V_{\text{rms}}$ 、センス電流 $I$ 、周波数帯域 $\Delta f$ および接合抵抗値 $R$ の相互の関係は、以下の（1）式で表される。なお、式中 $e$ は電気素量であり約 $1.6 \times 10^{-19}$  C（クーロン）である。

#### 【0008】

$$R \dots (1)$$

合抵抗値 $R$ の低減には必要とされる。しかしながら、TMRセンサが備えた薄いトンネルバリア層は非常に敏感であり、製造過程中のラッピング工程とよばれる工程において問題となる。ラッピング工程とは、TMRヘッドのABS（Air Bearing Surface）の形成精度に関わる工程である。TMRセンサのトンネルバリア層は非常に薄く、損傷を受けやすい。このため、このラッピング工程において、トンネルバリア層の一部が破壊され、トンネルバリア層によって隔てられるべき2つの隣り合う強磁性層間に電気的短絡（ショート）が生じて、センサとして役に立たなくなる可能性がある。従って、この点を考慮するとトンネルバリア層を可能な限り厚くすることが望ましく、接合抵抗値 $R$ の低減からなされる要求と矛盾するものとなる。

【0011】ところで、TMRに関しては、1975年にJulliereの「強磁性薄膜間でのトンネル効果」（"Tunneling Between Ferromagnetic Films", Physics Letters, 54A:225, 1975）にて論じられているが、それ以降、1995年までに報告されたTMRセンサは、室温下におけるTMR比が低く、せいぜい約1~2%程度にとどまるものであった。一例として、S. MaekawaおよびU. Gafvertによる「強磁性薄膜間の電子トンネル効果」（"Electron Tunneling Between Ferromagnetic Films", IEEE Transactions on Magnetics, MAG-18, 707-708, 1982）が

ある。これは、トンネルバリア層の材料としてニッケル酸化物 ( $NiO_x$ ) の適用を検討した報告であるが、TMR比は2%未満である。この構造においてTMR比が低くなる原因是、 $NiO_x$ が室温では反強磁性を示し、伝導電子のスピン分極が表面反射の際に失われるという、いわゆる、スピンフリップ散乱を生じてしまうことがある。

【0012】10%以上という高TMR比を室温下で得られるTMRセンサは、前述のMooderaらによる「室温下で大きな磁気抵抗をもつ強磁性薄膜トンネル接合」("Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film tunnel Junctions", Physics Review Letters, 74, 327, 1995) によって報告された。この文献によれば、ベース電極の成長による表面粗さを低減し、極低温に冷却された基板を乾燥させ、シード層を用い、かつ、ベース電極を非常に薄くすることによって、TMR比を向上することができると考えられた。このときのトンネルバリア層は、低温下でアルミニウム (A1) 層を積層したのち、アルミニウム (A1) 層を暖め、プラズマ酸化によってより多くのアルミニウム (A1) を酸化するという方法で形成された。このときの接合抵抗値は、 $200 \times 300 \mu m^2$  の断面積の接合部に対し、数百Ωから数十kΩの範囲であった。

【0013】比較的高い接合抵抗値をもつTMRセンサは、S/N比が低くなってしまい、特定用途の再生ヘッドや装置にしか適用できないものとなってしまう。上記のような比較的高い接合抵抗値をもつTMRセンサの中にも、好ましい、高TMR比を示すものもあるが、S/N比は低いので、得られる効果が少ない。さらに、高密度記録になると必然的に接合部のサイズが小さくなる。接合部のサイズが小さくなると接合抵抗値が高くなるため、接合抵抗値によるS/N比の低下はより深刻な問題になる。したがって、室温下において十分に高いTMR比を達成すると共に、適度に低い接合抵抗を提供できるTMRセンサが必要とされている。

【0014】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、トンネルバリア層に適した特定の材料を選択し、最大限の磁気抵抗変化率が得られるトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法を提供することである。すなわち、室温下において優れた磁気抵抗変化率を維持することができ、かつ、高いS/N比を得ることができるトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法を提供することである。

【0015】本発明の他の目的は、トンネルバリア層の障壁高さを低くすることで、低い接合抵抗を維持すると共に、トンネルバリア層の厚みを比較的大きくすることのできるトンネル磁気抵抗効果素子、トンネル磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法を提供することにある。

## 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子は、外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極と、外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性ビンド層を含む第2の電極と、強磁性フリー層と強磁性ビンド層との間に挟まれたトンネルバリア層とを備え、このトンネルバリア層は、ニッケル ( $Ni$ ) と、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を有するようにしたものである。

【0017】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層にニッケルと、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を用いるようにしたので、トンネルバリア層の障壁高さを低減することができる。

【0018】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、非磁性材料が、少なくとも、クロム ( $Cr$ )、モリブデン ( $Mo$ )、ニオブ ( $Nb$ )、ジルコニウム ( $Zr$ ) およびガリウム ( $Ga$ ) からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0019】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、非磁性材料が、ガリウム、アルミニウム (A1)、タンタル ( $Ta$ )、チタン ( $Ti$ )、ハフニウム ( $Hf$ )、マグネシウム ( $Mg$ )、シリコン ( $Si$ )、ジルコニウムおよびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも2種を含んでいることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0020】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層が、ニッケルクロム ( $NiCr$ ) 合金に、ニオブ、モリブデン、ジルコニウムおよびガリウムからなる群のうちの少なくとも1種を添加してなる合金の酸化物を含む酸化合金薄層を有することが望ましい。

【0021】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層が、ニッケルクロム合金酸化物 ( $NiCrO_x$ ) を含む酸化合金薄層を有することが望ましい。

【0022】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層が、1原子層厚より2nmまでの厚みであることが望ましい。この場合、従来よりも厚みが大きいので、トンネルバリア層の損傷による破壊を防ぐことができる。

【0023】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層は、1.1nm以下の厚みであることがより好ましい。

【0024】さらに、本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子は、強磁性ビンド層に隣接し、この強磁性ビンド層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を備えて

いることが望ましい。

【0025】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、強磁性 BIND 層が、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、ロジウム (Rh)、銅 (Cu) およびクロムからなる群のうち少なくとも 1 種を含む非磁性金属層と、この非磁性金属層を挟んで反強磁的に結合する 2 つの強磁性層とを含んでいることが望ましい。この場合、反強磁的に結合する 2 つの強磁性層の磁化方向が互いに反対向きとなるため、強磁性 BIND 層の作る磁界が強磁性フリー層に与える影響を小さくすることが可能になる。

【0026】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、強磁性フリー層の下に隣接するシード層を有し、このシード層は、タンタル、クロム、チタン、ニッケルクロム合金 (NiCr) 合金およびニッケルクロム鉄 (NiCrFe) 合金からなる群のうち少なくとも 1 種を含んでいるようにしていることが望ましい。

【0027】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子では、非磁性材料が、タンタル、銅、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ボロン (B)、炭素 (C)、アルミニウム、タングステン (W)、シリコン、チタン、バナジウム (V)、ルテニウム、レニウム、ハフニウム、およびマグネシウムからなる群のうち少なくとも 1 種を含んでいることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0028】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法は、外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第 1 の電極を形成する工程と、ニッケルと少なくとも 1 種の非磁性材料とを含む合金薄層を酸化することにより、トンネルバリア層を強磁性フリー層上に形成する工程と、このトンネルバリア層上に外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性 BIND 層を含む第 2 の電極を形成する工程とを含むようにしたものである。

【0029】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、トンネルバリア層にニッケルと、少なくとも 1 種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を用いるようにしたので、トンネルバリア層の障壁高さを低減することができる。

【0030】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、非磁性材料が、クロム、モリブデン、ニオブ、ジルコニアおよびガリウムからなる群のうち少なくとも 1 種を含んでいることが望ましい。これにより、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0031】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、非磁性材料が、ガリウム、アルミニウム、タンタル、チタン、ハフニウム、マグネシウム、シリコン、ジルコニウムおよびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも 2 種を含んでいることが望ま

しい。これにより、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0032】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、トンネルバリア層の形成工程が、NiCr 合金と、ニオブ、モリブデン、ジルコニアおよびガリウムからなる群のうち少なくとも 1 種とを含む合金薄層を酸化させる工程を含んでいることが望ましい。

【0033】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、トンネルバリア層の形成工程が、NiCr 合金薄層を酸化する工程を含んでいることが望ましい。

【0034】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、トンネルバリア層が、1 原子層厚より 2 nm までの厚みであることが望ましい。この場合、従来よりも厚みが大きいので、トンネルバリア層の損傷による破壊を防ぐことができる。

【0035】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、トンネルバリア層は、1.1 nm 以下の厚みであることがより好ましい。

【0036】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法は、強磁性 BIND 層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を、強磁性 BIND 層上に隣接するように形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0037】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法は、ルテニウム、レニウム、ロジウム、銅およびクロムからなる群のうち少なくとも 1 種を含む非磁性金属層を、反強磁的に結合する一対の強磁性層で挟み込むことによって前記強磁性 BIND 層を形成する工程を含んでいることが望ましい。これにより、反強磁的に結合する 2 つの強磁性層の磁化方向が互いに反対向きとなるため、強磁性 BIND 層の作る磁界が強磁性フリー層に与える影響を小さくすることができる。

【0038】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法は、タンタル、クロム、チタン、ニッケルクロム合金およびニッケルクロム鉄合金からなる群のうち少なくとも 1 種を含む材料によりシード層を形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0039】本発明によるトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法では、非磁性材料が、タンタル、銅、白金、パラジウム、ボロン、炭素、アルミニウム、タングステン、シリコン、チタン、バナジウム、ルテニウム、レニウム、ハフニウム、およびマグネシウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含んでいることが望ましい。

【0040】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドは、電気回路に接続され、前記電気回路により外部磁場の印加によって発生するセンス電流の電気抵抗変化を検出するトンネル磁気抵抗効果型ヘッドであって、このヘッドは、第 1 の電気リード層と、第 2 の電気リード層と、この第 2 の電気リード層から第 1 の電気リード層へセンス電流経路が形成されるように第 1 および第 2 の電

気リード層の間に隣接して設けられたトンネル磁気抵抗効果素子とを備え、トンネル磁気抵抗効果素子は、外部磁場より磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極と、外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性 BIND 層を含む第2の電極と、強磁性フリー層と強磁性 BIND 層との間に挟まれ、強磁性フリー層および強磁性 BIND 層の積層面に対してほぼ垂直にトンネル電流が流れるように形成されたトンネルバリア層とを備え、このトンネルバリア層は、ニッケルと、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を有しているものである。

【0041】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、トンネルバリア層にニッケルと、少なくとも1種の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を用いるようにしたので、トンネルバリア層の障壁高さを低減することができる。

【0042】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、非磁性材料が、クロム、モリブデン、ニオブ、ジルコニウムおよびガリウムからなる群のうちの少なくとも1種を含んでいることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0043】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、非磁性材料が、ガリウム、アルミニウム、タンタル、チタン、ハフニウム、マグネシウム、シリコン、ジルコニウムおよびそれらの合金の酸化物からなる群のうちの少なくとも2種を含んでいることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0044】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、トンネルバリア層は、NiCr合金に、ニオブ、モリブデン、ジルコニウムおよびガリウムからなる群のうちの少なくとも1種を添加してなる合金の酸化物を含む酸化合金薄層を有していることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0045】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、トンネルバリア層が、(NiCrO<sub>x</sub>)を含む酸化合金薄層を有していることが望ましい。この場合、トンネルバリア層の障壁高さをより低減することができる。

【0046】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、トンネルバリア層が、1原子層厚より2nmまでの厚みであることが望ましい。この場合、従来よりも厚みが大きいので、トンネルバリア層の損傷による破壊を防ぐことができる。

【0047】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、トンネルバリア層は、1.1nm以下の厚みであることがより好ましい。

【0048】さらに本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドは、強磁性 BIND 層に隣接し、この強磁性 BIND

ド層の磁化方向を特定方向に固定する反強磁性層を備えていることが望ましい。

【0049】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、強磁性 BIND 層が、ルテニウム、レニウム、ロジウム、銅およびクロムからなる群のうち少なくとも1種を含む非磁性金属層と、この非磁性金属層を挟んで、反強磁性的に結合する2つの強磁性層とを含んでいることが望ましい。この場合、反強磁性的に結合する2つの強磁性層の磁化方向が互いに反対向きとなるため、強磁性 BIND 層の作る磁界が強磁性フリー層に与える影響を小さくすることが可能になる。

【0050】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドは、強磁性フリー層の下に隣接するシード層を有し、このシード層は、タンタル、クロム、チタン、NiCr合金およびNiCrFe合金からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0051】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、非磁性材料が、タンタル、銅、白金、バラジウム、ボロン、炭素、アルミニウム、タングステン、シリコン、チタン、バナジウム、ルテニウム、レニウム、ハフニウムおよびマグネシウムからなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0052】本発明によるトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの製造方法は、電気回路に接続され、前記電気回路により外部磁場の印加によって発生するセンス電流の電気抵抗変化を検出するトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの製造方法であって、基板上に、第1の電気リード層と、トンネル磁気抵抗効果素子と、第2の電気リード層とを順に形成する工程とを備え、トンネル磁気抵抗効果素子は

30 第2の電気リード層から第1の電気リード層へセンス電流経路が生じるよう形成され、トンネル磁気抵抗効果素子形成工程はさらに、外部磁場により磁化方向が自由に変化可能な強磁性フリー層を含む第1の電極を形成する工程と、ニッケルおよび少なくとも1種の非磁性材料を含む合金薄層を酸化することによりトンネルバリア層を強磁性フリー層上に形成する工程と、トンネルバリア層上に外部磁場に影響されず特定方向に磁化が固定される強磁性 BIND 層を含む第2の電極を形成する工程とを含んでいるものである。

40 【0053】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の一実施の形態について説明する。まず、図1および図2を参照して、本実施の形態に係るトンネル磁気抵抗効果(TMR)素子およびこれを含むトンネル磁気抵抗効果型(TMR)ヘッドの構成について説明する。

【0054】なお、本発明の実施の形態には、様々な構成要素、構成要素の配置、様々な工程および工程の手順があり、添付した図面は好ましい実施の形態を例証するためのものであって、本発明を制限するものではない。

【0055】< TMR素子およびTMRヘッドの構成 >

図1は、本実施の形態に係るTMR素子70を含むTMRヘッド1の平面図である。TMR素子70は、トンネル磁気抵抗効果を発揮し、図示しない磁気記録媒体に書き込みされた情報を読み取るためのものであり、図2に示したような積層構造を有する。

【0056】TMRヘッド1は、基板9の上に、下部電気リード層10、TMR素子70および絶縁層50、ならびに上部電気リード層60が順に積層された構造を有している。ここで、TMR素子70は絶縁層50に埋設され、TMR素子70の下部表面は下部電気リード層10に接し、一方、上部表面は上部電気リード層60に接している。

【0057】下部電気リード層10および上部電気リード層60は、TMR素子70に対して、積層面に垂直な方向にセンス電流を流す電流経路としての機能を果たす。絶縁層50は、下部電気リード層10と上部電気リード層60とを電気的に絶縁するためのものである。なお、下部電気リード層10は、本発明の「第1の電気リード層」の一具体例に対応し、上部電気リード層60は、本発明の「第2の電気リード層」の一具体例に対応する。

【0058】下部電気リード層10に接して、下部電極積層体20が形成され、この下部電極積層体20上にトンネルバリア層30および上部電極積層体40が順に積層されている。なお、下部電極積層体20は本発明の「第1の電極」の一具体例に対応し、上部電極積層体40は本発明の「第2の電極」の一具体例に対応する。

【0059】トンネルバリア層30を挟んで隣り合う下部電極積層体20および上部電極積層体40は、共に強磁性層を含んでいる。下部電気リード10の上部表面上に形成された下部電極積層体20は、シード層22と、シード層22上に形成される強磁性フリー層24とを含んでいる。シード層22は非磁性層であり、その上に形成される強磁性フリー層24の磁気特性と結晶性を向上させるものである。

【0060】上部電気積層体40は、強磁性ビンド層42、反強磁性層（交換結合層とも呼ばれる）44および保護層46が順に形成された構造を有している。強磁性ビンド層42は、固定層とも呼ばれる。これは、TMR素子に対してある方向の外部磁場が印加されても、強磁性層42における磁気モーメントの回転は反強磁性層44によって妨げられ、磁化方向が固定されているからである。一方、フリー強磁性層24の磁気モーメントは固定されず、したがって、所定の範囲で磁場が印加された状態でも、磁気モーメントは自由に回転できる。ここで、強磁性ビンド層42の磁化方向43は外部磁場に対して平行に合わせるのが好ましい。強磁性フリー層24の磁化方向23は、外部磁場のない状態で、強磁性ビンド層42の磁化方向43に対して垂直に位置するのが好ましい。

【0061】センス電流は、上部電気リード層60から下部電気リード層10へ向かって流れる。したがって、保護層46、反強磁性層44、強磁性ビンド層42、トンネルバリア層30、強磁性フリー層24、シード層22および下部電気リード層10の順に、積層面に対して垂直に通過する。トンネルバリア層30を流れるトンネル電流の量は、トンネルバリア層30に隔てられて隣接している2つの強磁性層の磁化方向、すなわち、強磁性フリー層24の磁化方向23と強磁性ビンド層42の磁化方向43との相対的な方向に依存する。このように、TMR素子には、上部電気リード層60から下部電気リード層10へと電流経路が形成されている。

【0062】磁気記録媒体からの磁場によって、磁化方向23は、磁化方向43に平行あるいは反平行になるように回転する。これによって、2つの強磁性層、すなわち、強磁性フリー層24および強磁性ビンド層42の磁気モーメントの相対的配向が変わり、さらにトンネル電流の量も変わる。よって、TMR素子70の接合抵抗値が変化し、この抵抗変化は、例えば、ディスク駆動装置（図示せず）によって出力電圧変化として検出され、再生データに変換される。

【0063】<TMRヘッドの製造方法>次に、図1および図2を参照して、TMR素子70を含むTMRヘッド1の製造方法を説明する。

【0064】まず、基板9の上に、スパッタリング等により、アルミナ等からなる絶縁層（図示せず）を形成したのち、この絶縁層の上に、複数の導電性非磁性材料を積層した構造、例えば、タンタル、銅、タンタルを順に積層した構造からなる下部電気リード層10を形成する。次に、下部電気リード層10上的一部分にTMR素子70を形成すると共に、そのTMR素子70の周囲領域を埋め込むようにして、下部電気リード層10上にアルミナ等の絶縁層50を形成する。こののち、TMR素子70および絶縁層50を覆うように、スパッタリング等により、例えば、タンタル、銅、タンタルを順に積層した構造からなる上部電気リード層60を形成する。

【0065】以上により、トンネル磁気抵抗効果を利用するTMR素子70と、TMR素子70に対して、積層面に垂直な方向にセンス電流を流すための電流経路（下部電気リード層10および上部電気リード層60）とを備えた磁気記録媒体再生用のTMRヘッドの形成が完了する。

【0066】ここで、TMR素子70は、例えば、次のようにして形成される。図2に示したように、下部電気リード層10上に、スパッタリング等によりシード層22を形成する。シード層22は、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、チタン（Ti）、ニッケルクロム（NiCr）合金およびニッケルクロム鉄（NiCrFe）合金からなる群より選択される材料によって形成されるのが好ましい。シード層22上に、例えば、スパッタリン

グ等により、ニッケル鉄 (NiFe) 合金とコバルト鉄 (CoFe) 合金とを順に積層し、磁性材料の積層体からなる強磁性フリー層 24 を形成する。このように、下部電極リード層 10 上に、下部電極積層体 20 を形成する。

【0067】 続いて、下部電極積層体 20 の上に、アルミニウム等の金属層をスパッタリング等で形成し、これを例えれば、自然酸化法 (いわゆる、in situ 法) によって金属層を酸化処理することにより、トンネルバリア層 30 を形成する。トンネルバリア層 30 は、厚さ 2 nm 以下の極薄い絶縁材料からなるものであり、具体的には後述する。

【0068】 トンネルバリア層 30 を形成した後、CoFe 合金等の磁性層、ルテニウム (Ru) 等の非磁性層および CoFe 合金等の磁性層を順に積層し、強磁性ビンド層 42 を形成する。なお、好みの強磁性ビンド層 42 は、ルテニウムの他にレニウム (Re)、ロジウム (Rh)、銅およびクロム等からなる群より選択される非磁性金属層を挟んで反強磁性結合した、2 つの強磁性層を含む構造を備えたものである。次いで、やはり、スパッタリング等により、白金マンガン (PtMn) 合金等からなる反強磁性層 44 を形成する。強磁性ビンド層 42 と反強磁性層 44 との界面において交換結合が生じ、強磁性ビンド層 42 における磁化の向きが固定される。最後に、反強磁性層 44 上に、タンタルからなる保護層 46 を形成する。こうして、TMR 素子 70 の形成が完了する。

【0069】 <ニッケルクロム酸化合金層を含む TMR 素子の評価>先述した S. Maekawa および U. Gafvert による「強磁性薄膜間の電子トンネル効果」 ("Electron Tunneling Between Ferromagnetic Films", IEEE Transactions on Magnetics, MAG-18, 707-708, 1982) によれば、トンネルバリア層の材料としてニッケル酸化物 (NiOx) を適用した場合、それが室温下では反強磁性を示し、いわゆる、スピンドリップ散乱を生じるため、高い TMR 比が得られないことは明らかである。しかし、NiOx のエネルギーギャップ (障壁高さとも呼ばれる) が比較的低いので、トンネルバリア層の材料として NiOx を適用することは、小さな接合抵抗値 R を得るために有利と考えられる。そこで、本出願人は、非磁性を示すニッケルを主成分とする合金を酸化し、トンネルバリア層となる材料に適用することとした。

【0070】 本実施の形態に係る TMR 素子を構成するトンネルバリア層 30 の材料となる合金薄層は、ニッケルと少なくとも 1 種の非磁性材料との合金を含んでいることが望ましい。この非磁性材料とは、例えば、クロム、モリブデン、タンタル、ニオブ、銅、白金、バラジウム、ボロン、炭素、アルミニウム、タンクステン、シリコン、チタン、バナジウム、ルテニウム、レニウム、ジルコニウム、ハフニウム、マグネシウム、ガリウム等

の単体金属およびそれらの合金である。

【0071】 上記の合金薄膜を酸化処理し、トンネルバリア層に使用すれば、TMR 素子全体の接合抵抗値を低減できるとともに、不要なスピンドリップ散乱を低減することができる。以上の優れた効果は、後述するように、合金の組成および構成要素を適切に選択して初めて得られるものである。本実施の形態の TMR 素子 70 について、従来の AlO<sub>x</sub> からなるトンネルバリア層を有する TMR 素子と比較しながら評価を行ったので、以下に詳述する。

【0072】 <<接合抵抗値および TMR 比の磁場依存性>> 本実施の形態の TMR 素子 70 の一例として、NiCrO<sub>x</sub> (ニッケルクロム合金の酸化物) のトンネルバリア層 30A を有する TMR 素子 70A (1 × 1 μm<sup>2</sup>) を形成し、これに対する比較例としてアルミニウム酸化物 (AlO<sub>x</sub>) のトンネルバリア層 30A' を有する TMR 素子 70A' (1 × 1 μm<sup>2</sup>) を形成した。次に、室温下で TMR 素子 70A, 70A' に磁場を印加し、接合抵抗値およびトンネル磁気抵抗変化率 (TMR 比) について磁場依存性を調査した。図 3 および図 4 にその結果を示す。図 3 は、AlO<sub>x</sub> のトンネルバリア層 30A' を有する TMR 素子 70A' で得られた結果 (比較例) であり、図 4 は、NiCrO<sub>x</sub> のトンネルバリア層 30A をもつ本実施の形態の TMR 素子 70A で得られた結果である。図 3 および図 4 は共に、左側の縦軸が接合抵抗値 R と接合面積 A との積 R × A (RA) を示し、右側の縦軸が TMR 比を示し、さらに横軸が印加した磁場 H を示す。この実験で用いられたトンネルバリア層 30A は、厚み 0.9 nm の NiCr 層を酸化して形成し、一方、トンネルバリア層 30A' は、厚み 0.9 nm のアルミニウム層を酸化して形成したものである。

【0073】 図 3 に示したように、比較例として評価した AlO<sub>x</sub> からなるトンネルバリア層 30A' を有する TMR 素子 70A' では、室温下で RA は約 150 Ω μm<sup>2</sup>、TMR 比は約 1.8 % であった。一方、図 4 に示したように、本実施の形態による NiCrO<sub>x</sub> からなるトンネルバリア層 30A を有する TMR 素子 70A では、接合抵抗値 RA が約 6.6 Ω μm<sup>2</sup> であり、比較例 (AlO<sub>x</sub>) よりもはるかに低い値となった。さらに、図 4 によれば、TMR 素子 70A の TMR 比も相対的に僅かに小さな値であることがわかる。TMR 比が小さくなった原因は、スピンドリップ散乱の影響によるものと考えられる。

【0074】 <<接合面積依存性>> 本実施の形態に係る TMR 素子として、NiCrO<sub>x</sub> のトンネルバリア層 30B を有する TMR 素子 70B を形成し、比較例として AlO<sub>x</sub> のトンネルバリア層を有する TMR 70B' を形成した。これら TMR 素子 70B, 70B' について、接合面積を変数とし、接合抵抗値 R の変化を調査した。ここで、トンネルバリア層 30B は、厚み 0.9 nm の

NiCr層を酸化して得たものであり、一方、トンネルバリア層30B'は、厚み0.9nmのアルミニウム層を酸化して得たものである。図5に、その結果を示す。縦軸は接合抵抗Rを表し、横軸は接合面積Aを表す。本実施の形態であるNiCrOxを含むTMR素子70Bについての測定結果を□でプロットし、一方、比較例であるAlOxを含むTMR素子70B'についての測定結果を●でプロットした。図5に示したように、TMR素子70B, 70B'は共に、接合面積Aが接合抵抗Rに反比例して増減している( $R \propto 1/A$ に従って増減している)。しかし、同じ接合面積Aで比較すると、NiCrOxを含むTMR素子70Bの方が、より小さい接合抵抗値Rを示している。

【0075】さらに、TMR素子70B, 70B'について、TMR比の接合面積依存性を調査した。図6に、その結果を示す。縦軸はTMR比を表し、横軸は接合面積Aを表す。図5と同様、本実施の形態であるNiCrOx層を含むTMR素子70Bについての測定結果を□でプロットし、一方、比較例であるAlOxを含むTMR素子70B'についての測定結果を●でプロットした。図6に示したように、NiCrOx層を含むTMR素子70Bでは、接合面積Aが $1 \mu\text{m}^2$ 以下である場合、TMR比は接合面積Aと関係なく約11~12%であるが、接合面積Aが9( $=3 \times 3$ ) $\mu\text{m}^2$ 以上の場合は、TMR比は接合面積Aと共に上昇し、より好ましい傾向となる。その一方、図5に示したように、NiCrOx層を含むTMR素子70Bでは、9( $=3 \times 3$ ) $\mu\text{m}^2$ より大きい接合面積の場合、接合抵抗値Rがリード抵抗(□抵抗R 0.45Ω)と同等の値、もしくはリード抵抗よりもより低い値になる。以上の結果から、接合面積Aが9( $=3 \times 3$ ) $\mu\text{m}^2$ 以上の場合、接合抵抗をある程度低減できると共に、よりTMR比が得られる。

【0076】<<電圧依存性>>次に、本実施の形態のTMR素子70の一例として、NiCrOxを含むトンネルバリア層を備えたTMR素子70C(サイズは0.6×0.6 $\mu\text{m}^2$ )を形成し、センス電流とバイアス電圧との関係およびコンダクタンスとバイアス電圧との関係について調査した。図7は、TMR素子70Cにおけるセンス電流のバイアス電圧依存性を示すものである。縦軸はセンス電流(mA)を示し、横軸はバイアス電圧(V)を示す。図8は、TMR素子70Cにおけるコンダクタンスの電圧依存性を示すものであり、縦軸はコンダクタンス(1/Ω)を示し、横軸はバイアス電圧(V)を示す。なお、上記実施の形態のトンネルバリア層は、厚み0.9nmのNiCr合金層を酸化することによって形成した。

【0077】図7に示したように、センス電流の変化はバイアス電圧に対し、非線形の曲線で表され、単調増加を示す。一方、図8に示したように、コンダクタンスの

変化は印加されるバイアス電圧に依存する。バイアス電圧がゼロのときに極小値を示し、バイアス電圧の絶対値増加と共にコンダクタンスも増加する。図7および図8により、NiCrOxをトンネルバリア層として用いた場合、TMR素子70Cにおけるトンネル現象は、一般的なコンダクタンスの変化を示すことがわかる。

【0078】さらに、図9は、TMR70Cについて、TMR比のバイアス電圧依存性について調査した結果を示すものである。縦軸がTMR比(%)を示し、横軸がバイアス電圧(V)を示す。

【0079】図9に示したように、バイアス電圧の絶対値が増加すると、TMR比は、ほぼ線形に急激な減少を示し、バイアス電圧に対して高い減少率となっている。これは上記のような構成のTMR素子においてよく見られる現象である。例えば、図9に示されているように、電圧がゼロから正あるいは負の方向に変化すると、TMR比は初期値(バイアス電圧がゼロのときのTMR比)から減少し、電圧が-0.16Vあるいは0.14VになるとTMR比は初期値の半分の値になる。なお、図9

20において、正の値のバイアス電圧は上部電極から下部電極に向かうバイアス電圧のことを言う。このように、バイアス電圧の変化に従ってTMR比が急激に減少することは、低い障壁高さをもつTMR素子で見られる共通の特徴である。

【0080】<<トンネルバリア層の厚みと接合抵抗>>次に、トンネルバリア層の厚みと、接合抵抗値との関係について調査をおこなった。図10は、アルミニウム層を酸化処理することによりAlOxからなるトンネルバリア層30D'を形成し、これを含むTMR素子70D'における接合抵抗値と接合面積との積R×A(RA)の変化を示したものである。図10において、横軸は酸化処理前のアルミニウム層の厚み(nm)を示し、縦軸はRA(Ω $\mu\text{m}^2$ )を示す。一方、図11は、本実施の形態のトンネルバリア層30の一例として、NiCr合金層を酸化処理することにより厚みの異なる複数のトンネルバリア層30Dを形成した場合のTMR素子70DにおけるRAの変化を示したものである。図11において、横軸は酸化処理前のNiCr合金層の厚さ(nm)を示し、縦軸はRA(Ω $\mu\text{m}^2$ )を示す。

【0081】図10および図11に示したように、トンネルバリア層の厚みが増加するにしたがって、RAも増加する。図10に示したAlOxからなる従来のトンネルバリア層30D'のRAの増加は、図11に示したNiCrOxを含むトンネルバリア層30DのRAの増加と比較して、トンネルバリア層の厚みがかなり小さいところから始まっている。これはAlOxの障壁高さがNiCrOxよりも大きいためである。さらに、RAについて同じ厚みで比較した場合、NiCrOxを含むトンネルバリア層30Dの方が大幅に低減されることが明らかである。この場合、本実施の形態のトンネルバリア層3

0 Dの形成に用いたNiCr合金層は、1原子層厚より2 nmまでの厚みであることが望ましい。特に、図11に示されているように、1. 1 nm以下の厚みであることが望ましい。

【0082】図12は、従来のトンネルバリア層30 D'を備えたTMR素子30 D'について、トンネルバリア層の厚みによる、TMR比の変化を調査した結果である。図12において、横軸は、トンネルバリア層30 D'に含まれるAlO<sub>x</sub>の原材料となった酸化処理前のアルミニウム層の厚み(nm)を示す。同様に、図13は、本実施の形態の一例であるトンネルバリア層30 Dを備えたTMR素子30 Dについて、TMR比のトンネルバリア層の厚み依存性を調査した結果である。図13において、横軸は、トンネルバリア層30 Dに含まれるNiCrO<sub>x</sub>の原材料となった酸化処理前のNiCr合金層の厚み(nm)を示す。

【0083】図12に示したように、AlO<sub>x</sub>を含むトンネルバリア層30 D'では、厚みが0.7 nmのときにTMR比が最大値(25%超)を示すことがわかる。一方、図13に示したように、AlO<sub>x</sub>を含むトンネルバリア層30 D'と同じ酸化条件で形成されたNiCrO<sub>x</sub>では、NiCrの厚みが0.9 nmのときに、TMR比は最大値(約11~12%)を示すことがわかる。これらの結果から、NiCr合金膜における最適な酸化条件は、アルミニウム層の最適な酸化条件とは異なるということが推定される。

【0084】上述したように、NiCrO<sub>x</sub>を含むトンネルバリア層のTMR比は、様々な方法で最適化することができる。最適なNiCr組成を確保しつつ最適な酸化条件を確保する方法はその一つの方法である。

【0085】<トンネルバリア層の形成方法>本出願人は、上記実施の形態に挙げたTMR素子70におけるNiCrO<sub>x</sub>を含むトンネルバリア層30を、以下の方法に従って形成すれば、最適なトンネル磁気抵抗効果(TMR)がより確実に得られることを見出した。以下、その形成方法について述べる。

【0086】本実施の形態によるトンネルバリア層30の形成方法は、スパッタリング条件の最適化を図ることと、NiCr合金層を形成する基板温度の適正化を図ることの2点によってNiCr合金薄層の質を最適化するものである。適切なスパッタリング条件としては、NiCr蒸着時のアルゴン(Ar)の圧力と印加電力とを適切な値に設定することである。一方、基板9は、室温未満(約150K)に冷却されることが好ましい。上記したように、スパッタリング条件と基板温度とを適切に設定することによって、NiCr層の粒子サイズを小さく制御することができ、これにより、トンネル磁気抵抗効果を向上させることができる。NiCr合金のクロム含有量は、非磁性を示す組成になるように設定され、全体の30%から90%程度の比較的大きな範囲を占めるこ

となる。

【0087】スパッタリングを行うにあたって、ターゲット組成物を選択して適切なNiCr合金組成を選ぶことにより、NiCrO<sub>x</sub>を含むトンネルバリア層の最適な組成を得る。このようにすればより高いTMR比を得ることができる。以下、これについて詳述する。

【0088】本実施の形態によるトンネルバリア層30の形成方法においては、酸化条件も、より優れたTMR比を得るための必要な条件である。AlO<sub>x</sub>層の形成と同じ酸化プロセスを適用して、NiCr合金層を酸化することによりNiCrO<sub>x</sub>層を形成することができ、このような場合でも好ましい結果が得られる。例えば、アルミニウム薄層と同様にNiCr合金薄層を室温で1時間、26kPaの圧力で純粋な酸素雰囲気中に暴露して酸化する。この酸化法が自然酸化法と呼ばれるもので、好適な酸化方法である。この場合において、NiCr合金層の全ての反応が完了するまで、真空破壊が発生しないことが望ましい。

【0089】最適な酸化条件を整える方法として、上述の自然酸化方法以外の酸化方法を選択することもできる。例えば、プラズマ酸化や酸素ラジカルによる酸化が挙げられる。例えば0.1Paから数十kPaまでの範囲から適切な酸素圧力を選択する方法や、後述するようにTMR素子70に少し熱を加えて酸化を加速させる方法も好ましい。好ましい酸化所要時間は、例えば、数分から数時間の範囲内にある。このような酸化圧力や酸化所要時間などのパラメータの最適値は、どの酸化法を使用するかによって変わる。

【0090】このように、特定の材料を選択し、トンネルバリア層および強磁性層を形成することで結晶構造が改善され、特定の結晶配向を有するNiCr合金層を成長させることができる。その結果、トンネル磁気抵抗効果はさらに向上することになる。

【0091】以上、実施の形態を挙げて本発明をしたが、本発明は上記の実施の形態に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記各実施の形態では、トンネルバリア層30としてNiCrO<sub>x</sub>を形成する例を挙げたがこれに限定されるものではない。

【0092】なお、上記実施の形態に挙げたTMR素子によれば、ハードディスクドライブなどのデータ再生に関わる磁気ディスク装置だけでなく、その他の磁気記録装置媒体を備えた装置や、その他の磁場検出デバイスにも適用でき、実用上要求される室温下において、高TMR比と高S/N比との両立が図れなかったことによる従来技術の制限および欠点による様々な問題を解決することができる。

【0093】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載のトンネル磁気抵抗効果素子および請求項23ないし請求項33のいずれか1項

に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッドによれば、ニッケルと特定の非磁性材料とを含む酸化合金薄層を有するトンネルバリア層を備えるようにしたので、室温下において優れた磁気抵抗変化率を維持しながら、適度に低い接合抵抗値を得ることができる。したがって、室温下においても高TMR比と高S/N比とを両立することが可能となる。

【0094】特に、請求項6または請求項7に記載のトンネル磁気抵抗効果素子および請求項28または請求項29に記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッドでは、障壁高さの低い特定の材料を選択し、トンネルバリア層の厚みを従来より大きくしているので、ラッピング工程等において、損傷による破壊を防ぐことができる。

【0095】請求項12ないし請求項22のいずれか1項に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法および請求項34記載のトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの製造方法によれば、ニッケルと特定の非磁性材料とを用いてトンネルバリア層を形成したので、室温下において優れた磁気抵抗変化率を維持しながら、適度に低い接合抵抗値を得ることができる。したがって、室温下においても高TMR比と高S/N比とを両立することが可能となる。

【0096】特に、請求項17または請求項18に記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法によれば、障壁高さが低い特定の材料を用い、厚みを従来より大きくしてトンネルバリア層を形成したので、ラッピング工程等において、損傷による破壊を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るトンネルバリア層を含むトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの平面図である。

【図2】図1のトンネル磁気抵抗効果型ヘッドの部分断面図である。

【図3】従来型のAlO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、印加した磁場に対する接合抵抗値およびトンネル磁気抵抗変化率の変化を表す特性図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、印加した磁場に対する接合抵抗値およびトンネル磁気抵抗変化率の変化を表す特性図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子および従来型のAlO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネ

ル磁気抵抗効果素子について、接合面積と接合抵抗値との関係を表す特性図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子および従来型のAlO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、接合面積とトンネル磁気抵抗変化率との関係を表す特性図である

【図7】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、センス電流とバイアス電圧との関係を表す特性図である。

【図8】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、コンダクタンスとバイアス電圧との関係を表す特性図である。

【図9】本発明の一実施の形態に係るNiCrO<sub>x</sub>のトンネルバリア層を有するトンネル磁気抵抗効果素子について、トンネル磁気抵抗変化率とバイアス電圧との関係を表す特性図である。

【図10】従来型のトンネル磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層を形成するアルミニウム層の厚みと接合抵抗値との関係を表す特性図である。

【図11】本発明の一実施の形態に係るトンネル磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層を形成するNiCr合金層の厚みと接合抵抗値との関係を表す特性図である。

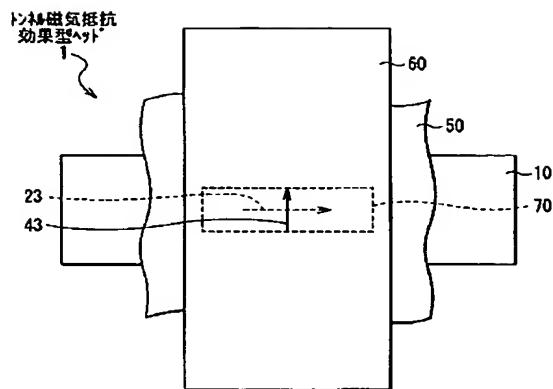
【図12】従来型のトンネル磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層を形成するアルミニウム層の厚みとトンネル磁気抵抗変化率との関係を表す特性図である。

【図13】本発明の一実施の形態に係るトンネル磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層を形成するNiCr合金層の厚みとトンネル磁気抵抗変化率との関係を表す特性図である。

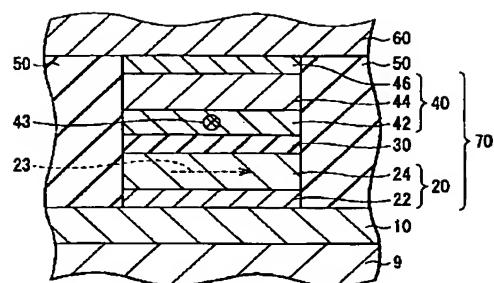
【符号の説明】

- 1…トンネル磁気抵抗効果型ヘッド、9…基板、10…下部電気リード、20…下部電極積層体、22…シード層、23…磁化方向、24…強磁性フリー層、30…トンネルバリア層、40…上部電極積層体、42…強磁性ビンド層、44…反強磁性層、46…保護層、50…絶縁層、60…上部電気リード、70…トンネル磁気抵抗効果素子

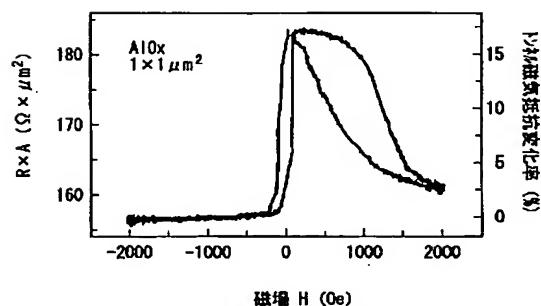
【図1】



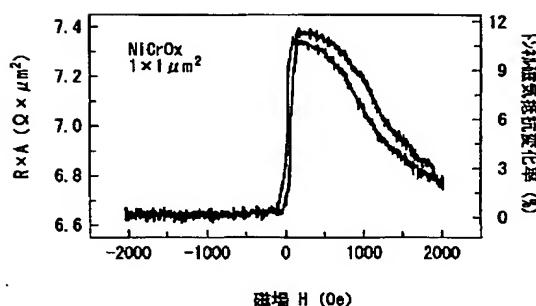
【図2】



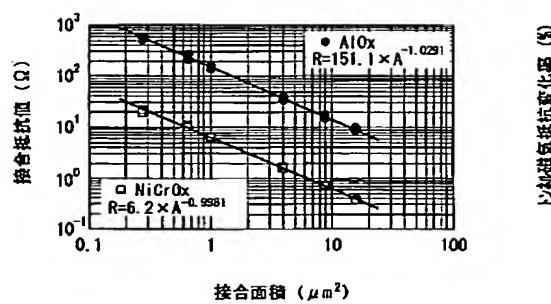
【図3】



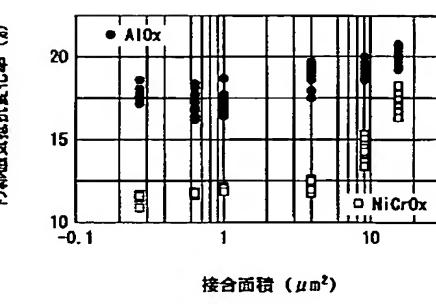
【図4】



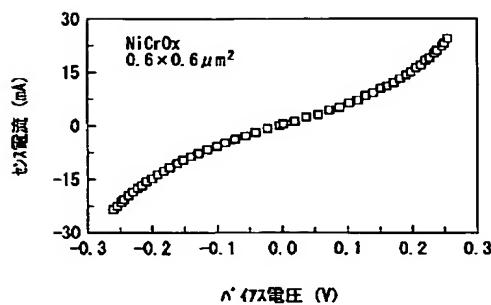
【図5】



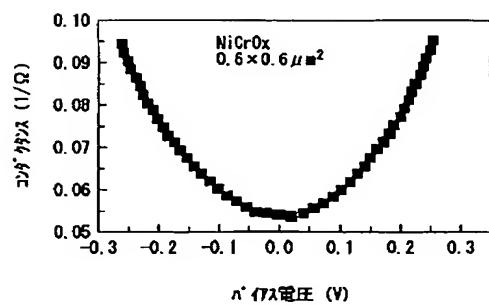
【図6】



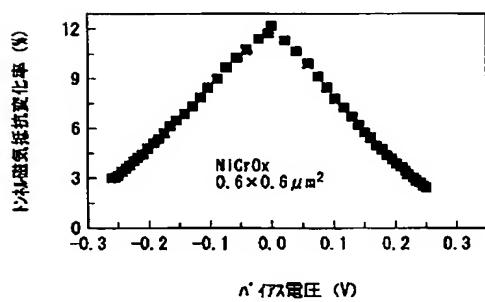
【図7】



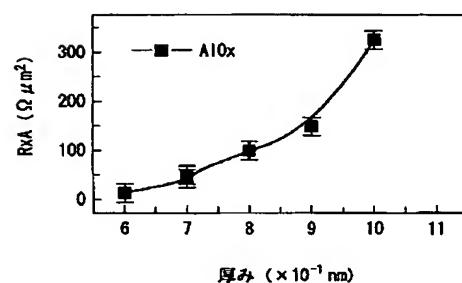
【図8】



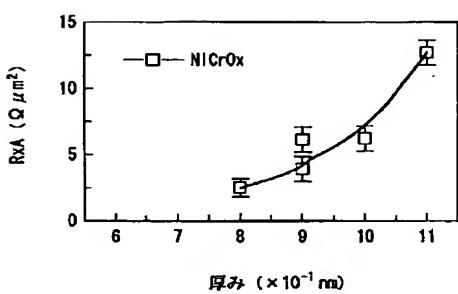
【図9】



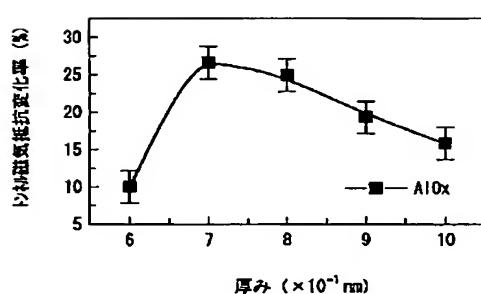
【図10】



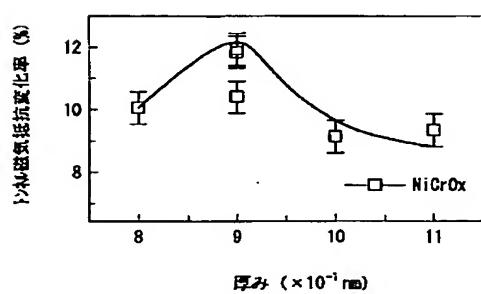
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 43/12

識別記号

F I  
G 01 R 33/06

テマコード (参考)  
R